

PRODUCTION OF HIGH CR HEAT RESISTANT STEEL EXCELLENT IN LOW TEMPERATURE TOUGHNESS AND CREEP STRENGTH

Patent Number: JP11350031

Publication date: 1999-12-21

Inventor(s): HASEGAWA TOSHINAGA;; TOMITA YUKIO

Applicant(s): NIPPON STEEL CORP

Requested Patent: JP11350031

Application Number: JP19980163761 19980611

Priority Number(s):

IPC Classification: C21D8/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simultaneously satisfying creep characteristics and toughness at the time of producing a high Cr heat resistant steel by normalizing or tempering treatment.

SOLUTION: A slab contg., by weight, 0.03 to 0.20%, C, 0.01 to 1.0% Si, 0.10 to 2.0% Mn, 0.002 to 0.1% Al, 0.005 to 0.1% N and 8 to 13% Cr, furthermore contg. one or two kinds of 0.5 to 2.0% Mo and 0.5 to 4.0% W, and the balance Fe with inevitable impurities is heated, hot rolling in which the cumulative draft is 30 to 90% is started in the temp. region of 800 to 1250 deg.C and is finished at ≥ 700 deg.C, and it is cooled to ≤ 300 deg.C, is reheated at 1150 to 1300 deg.C, is cooled to the temp. region of 1000 to 700 deg.C at the cooling rate of ≥ 1 deg.C/min, is held in the temp. region for 10 to 120 min, is thereafter cooled to ≤ 300 deg.C at the cooling rate of 0.1 to 50 deg.C/s and is moreover tempered at 600 deg.C to less than the A₁ transformation point.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平11-350031

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl. ⁸ C 21 D 8/02 // C 22 C 38/00 38/22 38/54	識別記号 3 0 2	F I C 21 D 8/02 C 22 C 38/00 38/22 38/54	D 3 0 2 Z
--	---------------	--	--------------

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-163761	(71)出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日 平成10年(1998)6月11日	(72)発明者 長谷川 俊永 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
	(72)発明者 富田 幸男 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
	(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54)【発明の名称】 低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高Cr耐熱鋼を焼きならし焼戻しあるいは焼入焼戻し処理により製造するに際して、クリープ特性と韌性とを同時に向上させる方法を提供する。

【解決手段】 重量%で、C:0.03~0.20%、Si: 0.01~1.0%、Mn: 0.10~2.0%、Al:0.002~0.1%、N: 0.05~0.1%、Cr:8~13%を含有し、さらに、Mo:0.5~2.0%、W: 0.5~4.0%の1種または2種を含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼片を1000°C~1300°Cに加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、該熱間圧延を700°C以上の温度で終了し、300°C以下まで冷却の後、1150°C以上かつ1300°C以下の温度に再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で1000°C~700°Cの温度域に冷却し、該温度域で10分~120分保持した後、300°C以下まで0.1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却し、さらに600°C以上かつA c 1変態点未満の温度で焼戻すことを特徴とする低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0. 03~0. 20%,

Si : 0. 01~1. 0%,

Mn : 0. 10~2. 0%,

Al : 0. 002~0. 1%,

N : 0. 005~0. 1%,

Cr : 8~13%,

を含有し、さらに、

Mo : 0. 5~2. 0%,

W : 0. 5~4. 0%

の1種または2種を含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼片を1000°C~1300°Cに加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、該熱間圧延を700°C以上の温度で終了し、次いで300°C以下まで冷却の後、1150°C以上かつ1300°C以下の温度に再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で1000°C~700°Cの温度域に冷却し、該温度域で10分~120分保持した後、300°C以下まで0. 1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却し、さらに600°C以上かつAc1変態点未満の温度で焼戻すことを特徴とする低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【請求項2】 重量%で、

C : 0. 03~0. 20%,

Si : 0. 01~1. 0%,

Mn : 0. 10~2. 0%,

Al : 0. 002~0. 1%,

N : 0. 005~0. 1%,

Cr : 8~13%,

を含有し、さらに、

Mo : 0. 5~2. 0%,

W : 0. 5~4. 0%

の1種または2種を含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼片を1000°C~1300°Cに加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、該熱間圧延を700°C以上の温度で終了し、300°C以下まで冷却の後、1150°C以上かつ1300°C以下の温度に再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で900°C~850°Cの温度域に冷却し、さらに該温度域から800°C~700°Cまで0. 1°C/分~2°C/分の冷却速度で冷却した後、300°C以下まで0. 1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却し、さらに600°C以上かつAc1変態点未満の温度で焼戻すことを特徴とする低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【請求項3】 鋼片が、さらに重量%で、

V : 0. 05~0. 50%,

Nb : 0. 01~0. 20%,

Ta : 0. 02~0. 40%,

Ti : 0. 005~0. 10%,

Zr : 0. 005~0. 10%,

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【請求項4】 鋼片が、さらに重量%で、

Ni : 0. 05~3. 0%,

Cu : 0. 05~1. 5%,

Co : 0. 05~5. 0%,

10 B : 0. 0005~0. 01%,

の1種または2種を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【請求項5】 鋼片が、さらに重量%で、

Mg : 0. 0005~0. 01%,

Ca : 0. 0005~0. 01%,

REM : 0. 005~0. 10%,

のうち1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温機器用の構造材料として、優れたクリープ強度と良好な低温韌性とを併せ持つ、Cr量が8~13%で、マルテンサイト~マルテンサイト+δフェライト組織を有する高Cr耐熱鋼の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Crを8~13%程度含む高Cr耐熱鋼は、熱間圧延の後、比較的高温の焼きならしまたは焼入れられ処理により製造されることが一般的である。この耐熱鋼はCr量が高いために、加速冷却あるいは水冷による焼入れによらずとも、放冷による焼きならしによっても十分焼きが入り、鋼材表面から中心部全体にマルテンサイト主体組織とすることが容易である。そのため、通常焼きならし+焼戻しにより製造されることが一般的である（加速冷却あるいは水冷、放冷とも冶金的な効果がほぼ同一であるため、以降、組織制御のための再加熱処理を加速冷却あるいは水冷（焼入れ）、放冷とも焼きならしと称する場合もある）。

【0003】高温機器用の構造材料としての高Cr鋼は高温強度及びクリープ強度の向上が要求されるため、従来から、該特性の向上のための技術開発が種々行われている。高温強度、クリープ強度の向上のための技術としては、最近、焼きならし処理を省略して、熱間圧延まで焼戻しを施す製造方法が、例えば、特開平5-331544号公報などで開示されている。この焼きならし処理を省略する製造方法は一般的にTMCPプロセスと呼ばれ、熱間圧延や圧延後の冷却条件の工夫により、クリープ特性と韌性の向上とを同時に達成できる優れた技術

50

である。しかしながら、このT M C Pプロセスでは圧延の効果を利用するため、圧延の負荷が大きくならざるを得ず、厚手材の製造に限界がある。また、熱間加工を行うと圧延の効果が消滅する等、の問題もあり、用途によっては焼きならし処理による製造方法が必須となる場合も多い。

【0004】焼きならし+焼戻しによる場合のクリープ強度向上については、焼きならし温度を高めれば、C r、M o、W、さらにはNb、V等の析出物、炭窒化物構成元素の焼きならし段階での固溶量が増加して、焼戻し段階での析出強化量が増加することで短時間の高温強度向上には有効である。ただし、クリープ特性のように、高温に長時間晒される場合には、焼戻しで生じる析出物は微細なために不安定で、途中で析出物の粗大化が生じ、クリープ強度向上には必ずしも有効でない。この点はT M C Pプロセスで製造した鋼にも共通した問題である。さらに、微細な析出物は低温靭性にも悪影響を及ぼす。即ち、高温強度とクリープ特性の両立、あるいは高温強度、クリープ強度と靭性の両立は従来の製造方法によっては非常に難しかった。

【0005】さらに、C rを8~13%程度を含む高C r耐熱鋼においては、焼きならし温度を過剰に高めると平衡的にδフェライト相が出現するため、必ずしもクリープ強度が向上するとは限らず、粗大なδフェライト相のために、靭性の劣化が顕著となるため、従来は、焼きならし温度については、1000°C~1100°C程度の狭い温度範囲に限定されていた。例えば、特開平6-128640号公報に記載の発明のように、薄手材の製造のために焼きならし温度を850°C~980°Cの低温に限定する技術は開示されているが、この場合には析出物による強化を一部犠牲にしていることになる。

【0006】また、耐酸化性等のためにC r量を高めると一緒にδフェライトが生成しやすくなり、その場合には、NiやCo等の高価なオーステナイト安定化元素を*

C : 0. 03~0. 20%,
Mn : 0. 10~2. 0%,
N : 0. 005~0. 1%.

を含有し、さらに、

Mo : 0. 5~2. 0%,

の1種または2種を含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼片を1000°C~1300°Cに加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、該熱間圧延を700°C以上の温度で終了し、次いで300°C以下まで冷却の後、1150°C以上かつ1300°C以下の温度に再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で1000°C~

C : 0. 03~0. 20%,
Mn : 0. 10~2. 0%,
N : 0. 005~0. 1%.

を含有し、さらに、

* 添加することが行われるが、このような対策は必然的な製造コストの上昇や他の特性の劣化を招く可能性もある。

【0007】以上のように、従来の技術では、焼きならし温度を高めてクリープ強度と靭性とを同時に確保することはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の技術では再加熱焼入れ・焼戻しまたは焼きならし・焼戻し処理において、高温強度、クリープ強度と靭性とを両立させることが困難であるという問題があった。本発明は添加元素を有効活用して、優れた高温強度、クリープ強度と靭性とを両立できる、C r量が8~13%で、マルテンサイト~マルテンサイト+δフェライト組織を有する高C r耐熱鋼の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、主として耐酸化性の観点から8~13%、程度のC rを含有し、さらに、主として高温強度、クリープ強度の観点からM o、Wの一方、あるいは二者を含有するマルテンサイト~マルテンサイト+δフェライト組織を有する高C r耐熱鋼の高温強度、クリープ強度及び靭性とを同時に向上させるための製造方法を、クリープ条件でも安定な析出物の微細分散と、δフェライトの生成抑制の観点から検討し、本発明に至った。

【0010】本発明の要件は、焼入れまたは焼きならしを行なうに際して、先ず、元素の溶体化のための高温加熱を行なった後、該加熱温度よりも低い適切な温度域でさらに保持するか、該温度域を適切な速度で冷却することによって、靭性とクリープ強度に悪影響を及ぼすδフェライトを抑制し、かつ、クリープ強度向上に有効なクリープ中でも安定な析出物の微細分散を図ることにある。その要旨とするところは以下の通りである。

【0011】(1) 重量%で、

Si : 0. 01~1. 0%,
Al : 0. 002~0. 1%,
Cr : 8~13%

W : 0. 5~4. 0%

40※700°Cの温度域に冷却し、該温度域で10分~120分保持した後、300°C以下まで0. 1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却し、さらに600°C以上かつAc1変態点未満の温度で焼戻すことを特徴とする低溫靭性とクリープ強度に優れた高C r耐熱鋼の製造方法。

【0012】(2) 重量%で、

Si : 0. 01~1. 0%,
Al : 0. 002~0. 1%,
Cr : 8~13%

5

Mo : 0. 5~2. 0%、
の1種または2種を含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼片を1000°C~1300°Cに加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、該熱間圧延を700°C以上の温度で終了し、次いで300°C以下まで冷却の後、1150°C以上かつ1300°C以下の温度に再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で900°C~8*

V : 0. 05~0. 50%,
 Ta : 0. 02~0. 40%,
 Zr : 0. 005~0. 10%

の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記
(1) 又は(2)に記載の低温韌性とクリープ強度に優*

Ni : 0. 05~3. 0%,
 Co : 0. 05~5. 0%,

の1種または2種を含有することを特徴とする前記

(1)、(2)又は(3)に記載の低温韌性とクリープ★
 Mg : 0. 0005~0. 01%,
 REM : 0. 005~0. 10%,

のうち1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする前記(1)、(2)、(3)又は(4)に記載の低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明が目的とするところは、焼きならし焼戻し処理(焼入れ焼戻しも含む)により製造する場合に、高温強度、クリープ強度向上に寄与する、炭窒化物を主体とする微細析出物を高温・長時間のクリープ中に粗大化しない安定なものとし、かつ、該析出物を極限的に有効活用するために、再加熱の溶体化を十分とする高温の再加熱条件においても、高温強度、クリープ強度、特に韌性に悪影響の顕著な δ フェライトの生成を抑制できるような製造方法を提供することにある。即ち、化学組成を変更することなく、あるいは、高価な合金元素量をむやみに高めることなく、最も良好なクリープ強度と韌性のバランスを与える製造条件を提示することが本発明の目的となる。

【0017】高温強度、特にクリープ強度を高める冶金的手段の中で最も有効なもの一つに、析出物による析出強化、分散強化がある。その効果を有効に発揮するためには、析出物をクリープ中でも安定であることを前提とした上で、極力高密度で微細分散させる必要がある。通常、オーステナイト中で析出させるよりも、焼きならしの冷却や焼戻し段階のフェライト温度域で析出させる方が微細析出物を密に分散できるため、オーステナイト中、即ち焼きならしの加熱段階では析出物を溶体化させることが析出物による強化のためには好ましいと考えられている。しかしながら、本発明者らは、このような手段による強化は以下の2点で必ずしも好ましくないこと

6

W : 0. 5~4. 0%

* 500°Cの温度域に冷却し、さらに該温度域から800°C~700°Cまで0. 1°C/分~2°C/分の冷却速度で冷却した後、300°C以下まで0. 1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却し、さらに600°C以上かつA_c1変態点未満の温度で焼戻すことを特徴とする低温韌性とクリープ強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【0013】(3) 鋼片が、さらに重量%で、

Nb : 0. 01~0. 20%,
 Ti : 0. 005~0. 10%,

※れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【0014】(4) 鋼片が、さらに重量%で、

Cu : 0. 05~1. 5%,
 B : 0. 0005~0. 01%

★強度に優れた高Cr耐熱鋼の製造方法。

【0015】(5) 鋼片が、さらに重量%で、

Ca : 0. 0005~0. 01%,

20を見出した。

【0018】すなわち、第1点として、500°C~A_c1変態点以下程度の温度域で長時間保持されると、焼きならしの冷却や焼戻し段階で析出する微細析出物は必ずしも安定でなく、保持中に粗大化してクリープ特性に対する有効性を減じること、第2の点として、高Cr系鋼で、比較的Cr、Mo、W等のフェライト安定化元素含有量の多い鋼では、析出物の溶体化のために焼きならしの温度を単純に高めると、 δ フェライトが生成する場合があり、 δ フェライトは強度、クリープ特性、韌性いずれも劣化させるため、そのような組成の鋼では焼きならし温度を高めることは特性向上の手段として採用できないことが判明した。

【0019】本発明者らは析出物による強化を最大限活用することが、高価な合金元素量を節約でき、さらに成分配分的制約を最小限にでき、かつ安定にクリープ特性を確保できる最も基本的な要件であるとの考えに基づき、析出物形成元素の溶体化にための焼きならし温度の高温化を前提とした上で、高温加熱における上記の問題を解決して、優れたクリープ特性と韌性と同時に達成できる高Cr耐熱鋼の製造技術を探索した結果、安定な析出物の高密度・微細分散とクリープ特性、韌性に有害な δ フェライトの生成抑制を同時に図ることができる全く新しい冶金的手段を見出し、本発明に至った。以下に、冶金的手段の基本的要件を先ず説明する。

【0020】通常、一つの組成の鋼で、オーステナイト中で析出物を析出させるためには焼きならしの加熱温度を低くするが、この場合は、溶体化温度よりも低いため、焼きならしの昇温中から加熱保持中に、すでに析出している析出物やその他の介在物、粒界等を析出サイトとして、徐々に析出するため、その数密度は焼きならし

の冷却や焼戻し段階のフェライト温度域で析出させる場合に比べてはるかに小さくなり、さらに析出物の大半はこの段階で析出しているため、その後の焼戻しでの微細析出量も少ないため、析出強化量、分散強化量も小さく、析出物が有効に利用されているとは言い難い。

【0021】一方、焼きならし温度を完全溶体化温度以上とした後、放冷あるいは水冷し、さらに焼戻しを施す製造方法による場合は、焼きならしの冷却が放冷程度の比較的徐冷の場合は一部冷却中に析出する可能性があるが、大部分は焼戻し段階で析出する。この場合は過飽和に固溶された状態で、比較的低温のフェライト温度域で析出するために、析出物の分散は非常に微細かつ高密度になる。しかし、この場合の析出物は非常に微細であるため、また一部のその形態と組成の故に、 $500^{\circ}\text{C} \sim A_{\text{c}1}$ 変態点の温度域で長時間保持されると粗大化が生じ始め、また組成、構造、さらにマトリクスとの整合性にも変化が生じてくるため、転位の移動に対する障害物としての有効性が低減する。従って、通常の引張試験のような短時間強度の向上には有効であるが、短時間強度の上昇量ほどにはクリープ強度の向上は図られず、その効果に限度がある。

【0022】析出物を極限的にクリープ特性向上に有効活用するためには、焼きならしの加熱温度を高めて析出物形成元素を完全に溶体化させた上で、その後のプロセスを工夫することによってオーステナイト中で微細・高密度析出させる必要がある。そのための方法として、本発明者らは加熱後、冷却中に、加熱温度よりも低く、析出物形成元素が析出可能な温度で保持または、該温度域を適切な速度で冷却させる方法を見出した。なお、本発明法によってオーステナイト中で高密度に微細分散した析出物の組成、形態は一様ではないが、最も典型的なものはオーステナイト中で析出する故に、球状あるいは角状の形態を有する炭窒化物である。さらに焼戻し段階ではオーステナイト中で形成された安定な該析出物を核として、焼きならし段階でなまだ固溶していた元素により同種または別種の炭窒化物が複雑な形態で析出することで一層の強化が図られる。

【0023】また、該プロセスの組織的な変化を詳細に調査、検討した結果、該プロセスによって、析出物の分散制御に加えて、単純な高温焼きならしでは δ フェライトの生成が不可避な場合でも、その生成を抑制あるいは低減することが可能であり、その点でもクリープ強度向上に有効で、さらにクリープ強度と韌性を同時に向上できる極めて優れた手段であることを見いたした。

【0024】以上が本発明の原理的な要件であり、本発明者らは該原理に基づいて、以下の二種類の具体的な手段を発明した。すなわち、第一の手段は請求項1に記載の「本発明を満足する化学組成範囲の鋼片を $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を 800°C 以上かつ 1250°C 以下

の温度域で開始し、 700°C 以上の温度で終了し、次いで 300°C 以下まで冷却の後、 1150°C 以上かつ 1300°C 以下の温度に再加熱し、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度で $1000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度域に冷却し、該温度域で10分～120分保持した後、 300°C 以下まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却し、さらに、 600°C 以上、 $A_{\text{c}1}$ 変態点未満の温度で焼き戻す」方法である。また、第二の手段は請求項2に記載の「本発明を満足する化学組成範囲の鋼片を $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を 800°C 以上かつ 1250°C 以下の温度域で開始し、 700°C 以上の温度で終了し、次いで 300°C 以下まで冷却の後、 1150°C 以上かつ 1300°C 以下の温度に再加熱し、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度で $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度域に冷却し、該温度域から $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却した後、 300°C 以下まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却し、さらに、 600°C 以上、 $A_{\text{c}1}$ 変態点未満の温度で焼き戻す」方法である。

【0025】本発明は、その特性の発現の手段を焼きならし（焼入れ）・焼戻し処理を基本としているが、該処理の前に鋼材の形状を作り込むために鋼片に熱間圧延を施す。その条件は、前記第一の手段、第二の手段ともに共通で、鋼片を $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を 800°C 以上かつ 1250°C 以下の温度域で開始し、 700°C 以上の温度で終了し、次いで 300°C 以下まで冷却する。

【0026】鋼片の加熱温度を $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲に限定するのは、加熱温度が 1000°C 未満であると、粗大な凝固組織の解消が不十分となって最終的な鋼材における韌性を劣化させるためと、本発明が範囲としているようなCrやMo、W等の析出物形成元素を多く含む鋼においてはその溶体化が不十分となって、後の焼きならし・焼戻し処理において強化に有効な析出物の高密度・微細分散が図られないためであり、 1300°C 超では圧延後の組織が粗大化してやはり韌性劣化につながると、加熱時に生成する δ フェライトの量が多くなり、かつ粗大となるために、その後に本発明に従った熱処理を施しても δ フェライトの解消が困難となって、その点でも韌性確保に難点があるためである。

【0027】 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で鋼片を加熱した後、熱間圧延で鋼材形状を整えるが、圧延は、累積圧下率が30%以上かつ90%以下の熱間圧延を 800°C 以上かつ 1250°C 以下の温度域で開始し、 700°C 以上の温度で終了する必要がある。累積圧下率が30%未満では圧延の効果が十分でなく、凝固組織の解消やポロシティなどの欠陥の圧着も不十分となるため、累積圧下率は30%以上とする必要がある。累積圧下率は大きいほど材質には好ましいが、90%超では効果が飽和すると

ともに、圧延機に対する負荷の増大、圧延後の鋼材の板厚に限度が生じる等の点から、実用上の上限として累積圧下率は9.0%以下に限定する。

【0028】ただし、圧延の効果を十分發揮させるためには該累積圧下率をこの範囲に限定するだけでなく、圧延温度域も適正化すべきである。本発明では実験結果に基づいて、累積圧下率が3.0%以上かつ9.0%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、700°C以上の温度で終了することとする。

【0029】圧延開始温度が800°C未満であると、鋼材の変形抵抗が過大となって圧延機に過度の負荷をかける懸念があり、また、化学組成によっては圧延中に変態を生じて機械的性質に好ましくない粗大組織を生じる可能性が大となる。一方、1250°C超では圧延によるオーステナイトの再結晶による細粒化が十分働かない可能性が大となる。以上の理由により、本発明においては、圧延開始温度を800°C~1250°Cの範囲に限定する。

【0030】圧延開始温度を上記のように限定し、さらに、終了温度も限定する必要がある。すなわち、圧延終了温度が700°C未満にならないようにする必要があるが、これは、開始温度を800°C以上に限定したのと同様、終了温度が700°C未満であると、鋼材の変形抵抗が過大となって圧延機に過度の負荷をかける懸念があるためと、化学組成によっては圧延中に変態を生じて機械的性質に好ましくない粗大組織を生じる可能性が大となるためである。

【0031】1000°C~1300°Cで鋼片を加熱した後、累積圧下率が3.0%以上かつ9.0%以下の熱間圧延を800°C以上かつ1250°C以下の温度域で開始し、700°C以上の温度で終了することで、材質に好ましくない欠陥や凝固組織を解消でき、また、圧延機に過大な負荷をかけたり、圧延能率を損なうことなく、さらに、後の熱処理での析出物での効果を最も効率的に利用できるように十分な溶体化が達成されかつオーステナイト粒径が微細なマルテンサイト主体組織として、焼きならし・焼戻し後の材質向上に好ましい圧延材の組織を達成することが可能となる。

【0032】圧延後の冷却は、本発明範囲の化学組成を有する鋼であれば、放冷でも加速冷却でも構わないが、後の焼きならし・焼戻しにおける析出強化に悪影響を及ぼす懸念を考慮すると、圧延後の冷却中に析出物が極端に粗大化するような徐冷は避けるべきである。具体的には圧延終了後から400°Cまでの平均冷却速度が5°C/分以上であれば全く問題ない。

【0033】なお、本発明における鋼片とは、上記熱間圧延に供する前の比較的板厚の厚い鋼材全般を示しており、溶解した鋼をそのまま凝固させたインゴット、連続铸造スラブ、ピレット、ブルーム等、及び、該インゴット、スラブ等をさらに偏析拡散、組織制御のために熱処

理したもの、また予備的に熱間圧延により形状を整えたもの全てを含む。

【0034】以上が熱処理前の熱間圧延条件に関する限定条件の理由であるが、次に、本発明の製造方法に関して最も重要な要件である、焼きならしあるいは焼入れに関して説明する。焼きならしあるいは焼入れに関しては、2通りの手段を提示しているが、個々に説明する。

【0035】まず、前記第一の手段では、本発明の圧延方法に従って製造した圧延材を、1150°C以上かつ1300°C以下の温度で再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で1000°C~700°Cの温度域に冷却し、該温度域で10分~120分保持した後、300°C以下まで0.1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却することを特徴としている。

【0036】再加熱温度を1150°C以上かつ1300°C以下に限定するのは、析出物形成元素の溶体化が第一の目的で、再加熱温度が1150°C未満では、本発明の化学組成範囲に含まれるMo、W、Nb、Ta、Ti、Zr等の析出物形成元素の溶体化が不十分となるため、好ましくない。溶体化には再加熱温度が高い方が当然好ましいが、再加熱温度が高すぎると、オーステナイト粒径が極端に粗大化したり、表面の酸化が顕著となって鋼材の表面性状の劣化を招いたり、他の条件を本発明範囲内としても粗大なるフェライトの抑制が十分にできなくなる等の問題が頭在化する。これらの問題が生ぜず、溶体化が可能な範囲ということで、本発明では再加熱温度を1150°C~1300°Cの範囲とする。なお、本発明に従わない、通常の焼きならしや焼入れ工程で処理する場合、8~13%、程度の高Cr鋼においては、特に韌性に好ましくない粗大なるフェライトを抑制する必要性から、再加熱温度はせいぜい1100°C以下とするのが一般的であり、後述の再加熱後の本発明特有の条件があつて初めてこのような高温での再加熱が可能となる。

【0037】焼きならし、あるいは焼入れの再加熱温度を1150°C以上かつ1300°C以下とした条件において、本発明が目的としている、クリープ条件下で安定な析出物を極限的に高密度に析出させるために、また合わせて、高温再加熱で生じるフェライトを極力抑制するために、再加熱後、1°C/分以上の冷却速度で1000°C~700°Cの温度域に冷却し、該温度域で10分~120分保持する。

【0038】再加熱後に1000°C~700°Cの温度域で10分~120分保持することによって、クリープ強度向上に寄与する安定な析出物を高密度に分散させ、かつ該温度域がオーステナイト安定域となる故に高温再加熱で生じたフェライトを再度オーステナイトに変態させて、最終組織中のフェライトの割合を機械的性質の劣化につながらない程度まで低減することになるが、再加熱温度から該温度域までの冷却が過度にゆっくりであると、冷却中にクリープ強度に有効でなく、韌性に悪

影響を及ぼす粗大な析出物が析出する恐れがあるため、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度域に達するまでの冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とする必要がある。

【0039】保持条件を $1000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で10分～120分と限定するのは、保持温度が 1000°C 超では析出物の析出量が少なく、また、 δ フェライトも平衡的に残存する量が多いために、該保持を行う効果が十分現れず、逆に 700°C 未満であると、保持時間によっては変態を生じてしまつて強度低下を招く恐れがあり、また、クリープ強度に寄与する析出物の量は増加するものの、M23C6タイプを主とする炭化物やラーベス相が粗大に析出して韌性を損なうようになる。従って、本発明では該保持における保持温度を $1000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ に限定する。また、該保持温度における保持時間も限定すべきで、10分未満では析出物が十分量析出できず、逆に120分超であると、析出物の成長が生じて數密度を減じてしまい、また、不要に長時間の保持は生産性を阻害することもあるため、本発明では保持時間を10分～120分に限定する。

【0040】上記の理由により、オーステナイト中での析出を適正化するために、 1150°C 以上かつ 1300°C 以下で再加熱後、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度で $1000^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度域に冷却し、該温度域で10分～120分保持するが、変態組織をクリープ強度や韌性確保に好ましい、マルテンサイト主体組織とするために 300°C 以下まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却する必要がある。すなわち、マルテンサイト変態がほぼ完了する 300°C 以下まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却すれば、本発明の範囲内の化学組成の鋼では十分マルテンサイト主体組織とすることが可能であるが、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満であると場合によっては、韌性や強度に悪影響を及ぼす粗大なペイナイトが生じる場合もあるため、確実に該ペイナイト変態を抑制してマルテンサイト変態を生じさせるためには $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度を確保すべきである。

【0041】ただし、冷却速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ を超えるような急冷は、組織制御にはほとんど効果がなく、むしろ残留応力が大きくなったり、鋼板形状を悪化させる懸念があるため、避けるべきである。従って、鋼材の板厚が極端に厚くなく、放冷における冷却速度が $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上となる場合には放冷でも十分であり（焼きならし）、厚手材において、放冷では該下限冷却速度を満足できない場合には、水冷等の加速冷却による焼入れ処理を施して、本発明で規定している冷却速度を達成させる必要が生じる。

【0042】焼きならしあるいは焼入れに関する前記第二の手段は、本発明の圧延方法に従って製造した圧延材を、 1150°C 以上かつ 1300°C 以下の温度に再加熱し、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の冷却速度で $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度域に冷却し、該温度域から $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ まで

$0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却した後、 300°C 以下まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却することを要旨とするものである。

【0043】クリープ強度に最適な析出物サイズ、形態、分布を達成し、 δ フェライトを抑制するための手段としては、前記第一の手段による方が確実であるが、この方法は一種の二段熟処理となるため、工業的に採用する場合には、炉の能力等で種々制約を生じる可能性がある。そこで、前記第二の手段は、二段熟処理によらずに、冷却パターンの工夫だけで本発明の目的とする、析出物の制御、 δ フェライトの抑制を可能とする方法として発明したものである。

【0044】再加熱温度を 1150°C 以上かつ 1300°C 以下に限定するのは第一の手段と全く同じ理由である。再加熱後、 $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度域に $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の速度で冷却するが、これは、第一の手段において、析出物と δ フェライトの制御のための保持の前の冷却を $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上と限定したと同様、再加熱温度から該温度域までの冷却が $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満であると、冷却中にクリープ強度に有効でなく、韌性に悪影響を及ぼす粗大な析出物が析出する恐れがあるためである。

【0045】 $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度域まで $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の速度で冷却した後は、該温度域から $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ まで $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する必要がある。これは、第一の手段における析出物の制御、 δ フェライトの抑制のための保持に相当する条件で、保持のかわりに $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度の制御冷却を $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ から開始して、 $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で終了することを特徴とする。 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度の制御冷却を $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ から開始して、 $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で終了することにより、クリープ強度に最適な析出物サイズ、形態、分布と、 δ フェライトを抑制とが達成されるが、該温度域の冷却速度が $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満であると、析出物が粗大化して分散密度も小さくなつてクリープ強度向上効果が生ぜず、逆に $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ を超えるほど速いと、該温度域での析出が不十分となり、クリープ中でも安定な析出物の比率が減少する上に、 δ フェライトの抑制も不十分となるため、好ましくない。

【0046】また、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する温度域は、開始温度として $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 、終了温度として $800^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ とする必要がある。開始温度が 900°C 超であると、析出物が粗大化するため、好ましくなく、 850°C 未満であると、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する温度域がせまくなるために析出が十分に生じない恐れがある。従って、開始温度域は $900^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ に限定する。一方、終了温度が 800°C 超であると、やはり $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で冷却する温度域がせまくなるために析出が十分に生じない恐れがあり、 700°C 未満である

と、冷却速度が遅いために、高温で変態を生じてしまつて強度低下を招く恐れがあり、また、クリープ強度に寄与する析出物の量は増加するものの、M23C6タイプを主とする炭化物やラーベス相が粗大に析出して韌性を損なうようになる。従って、本発明では0.1°C/分~2°C/分の冷却速度での冷却の終了温度を800°C~700°Cに限定する。

【0047】本発明の圧延方法に従って製造した圧延材を、以上に述べた理由により、1150°C以上かつ1300°C以下の温度で再加熱し、1°C/分以上の冷却速度で900°C~850°Cの温度域に冷却し、該温度域から800°C~700°Cまで0.1°C/分~2°C/分の冷却速度で冷却した後の冷却は第一の手段と同じ理由により、300°C以下まで0.1°C/s~50°C/sの冷却速度で冷却する。

【0048】なお、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、熱間圧延工程と焼きならしあるいは焼入処理の間に、水素割れの防止等の目的で、熱処理を施すことは構わない。その場合に、本発明の効果を損なわないためには、該中間熱処理の加熱温度を、後の焼きならしあるいは焼入の再加熱温度を超えないようになると必要であり、該加熱温度の条件を守れば、その他の条件については限定しない。

【0049】以上で述べた、前記第一の手段あるいは第二の手段による焼きならしあるいは焼入処理を施すことで、本発明の目的とする、優れたクリープ強度と良好な低温韌性とを併せ持つための基本的な組織要件を達成することが可能であるが、本発明の、Cr量が8~13%、で、マルテンサイト~マルテンサイト+δフェライト組織を有する高Cr耐熱鋼の場合には、焼入ままあるいは放冷による焼きならしままでも、マルテンサイト変態による内部応力や、固溶C、過剰な転位密度等のために、強度は非常に高いものの、その分、韌性も顕著に劣るため、強度の調整と韌性の確保のために、前記第一の手段、第二の手段とも、600°C以上、Ac1変態点未満の温度での焼戻し処理が必須である。これは、焼戻し温度が600°C未満であると焼戻しの効果が十分でないため韌性の回復が十分でなく、一方、Ac1変態点以上であると、析出物が粗大化し、かつ加熱時に生じる逆変態オーステナイトが韌性の非常に劣る高Cマルテンサイトに再び変態するために、韌性、クリープ強度のいずれも劣化するためである。

【0050】該焼戻しの冷却や保持条件については限定する必要はないが、その効果を十分發揮させるためには、600°C以上、Ac1変態点未満の温度での焼戻し保持時間は30分以上であることが好ましい。また、焼戻し処理は1回である必要はなく、例えば、焼入後の水素割れを防止する等の目的を持った熱処理を繰り返すことは、加熱温度が600°C以上、Ac1変態点未満の範囲に入っているれば全く構わない。即ち、本発明の範囲内

であれば、各々加熱温度を変化させた焼戻し相当の熱処理を何回繰り返しても構わない。

【0051】以上が、本発明の製造方法に関する要件の限定理由であるが、Cr量が8~13%、で、マルテンサイト~マルテンサイト+δフェライト組織を有する高Cr耐熱鋼において優れたクリープ強度と良好な低温韌性とを同時に達成するためには、製造方法だけでなく、化学組成に関しては下記に示す理由により各々限定が必要である。

- 10 【0052】Cは、固溶強化元素としてまた炭化物を生成し高温クリープ強度を向上させる。またδフェライトの生成を抑制し韌性を向上させる。本発明の方法に従えば、高温加熱焼きならしにもかかわらず、δフェライトの生成抑制が可能であるが、本発明に従ってもδフェライト抑制にはCは0.03%以上必要である。一方0.20%を超えるとδフェライト抑制効果が飽和する一方、C自体の悪影響により韌性が劣化し、また、溶接性も劣化するため、0.03%~0.20%に限定する。特に溶接性、韌性確保に留意する場合はCの上限は0.15%とすることが好ましい。

【0053】Siは、脱酸元素として必要であり、鋼の健全性を確保するために、0.01%以上必要である。一方1.0%を超えると韌性が低下するため、0.01%~1.0%に限定する。

【0054】Mnは、脱酸剤として0.10%以上添加する必要がある。一方、2.0%を超えるとMn偏析が顕著になり韌性を低下させため、0.10%~2.0%に限定する。

【0055】Alは、脱酸元素として有効であるとともに、組織安定性、ボイドスエーリングの抑制の点で有効な元素である。0.002%未満では効果が明確でなく、0.1%超では粗大な酸化物を形成して韌性を劣化させるため、0.002~0.1%の範囲に限定する。

【0056】Nは、δフェライトの生成を抑制し韌性を高め、且つTaN、VN等の微細な析出物を形成し高温クリープ強度を高める。本発明の製造方法によればクリープ中も安定な析出物の微細多量分散が図られるため、通常の焼きならし処理に比べればその含有量は低めでも効果を発揮するが、それでも0.005%以上必要である。一方0.1%を超える添加は鋳造性、韌性を低下させるため、0.005~0.1%に限定する。

【0057】Crは、耐熱鋼の具備すべき特性のうち、高温強度特性とともに最も重要な高温での耐食性、耐酸化性を向上させるために不可欠の元素である。高温での耐食性、耐酸化性を向上のためにはCr量は多いほど好ましいが、マルテンサイト主体組織とすることにより強度、韌性確保するためには、Cr量を8~13%とする必要がある。Cr量が8%未満では耐酸化性が十分でなく、組織も不安定で、熱処理によっては顕著な韌性劣化が生じる可能性もあり、好ましくない。一方、過剰な添

15

加は δ フェライトを生成し韌性を低下させるため、8～13%に限定する。

【0058】MoとWは、高温強度、クリープ強度向上に最も有効であり、また、ほぼ同様の効果を有する元素である。Mo量については0.5%～2.0%、Wについては0.5%～4.0%の範囲が好ましい。Moについては、その添加量が0.5%未満では高温強度、クリープ強度向上効果が発揮されず、2.0%超では粗大な炭化物や金属間化合物を形成して韌性を著しく劣化させるため好ましくない。Wについては、Moと同様に高温クリープ強度を著しく向上させるが、やはり、0.5%未満では効果が明瞭でなく、逆に添加量が4.0%を超えて過剰になると粗大な炭化物、金属間化合物を生じて韌性を著しく低下させるため、0.5～4.0%に限定する。なお、MoとWとは、定性的な効果がほぼ同一で、加算的であるため、MoとWのうちのどちらか1種でも、両方を添加しても効果を発揮することは可能である。

【0059】以上が、本発明の基本成分の限定理由であるが、クリープ強度向上及び韌性向上の目的で、必要に応じてV、Nb、Ta、Ti、Zrの1種または2種以上を含有させることができる。

【0060】Vは、固溶強化及び析出強化によって高温クリープ強度を高める。その効果は0.05%以上で顕著となるが、0.50%を超える添加は δ フェライトの生成による韌性低下を招き且つ溶接性を低下させるため、0.05～0.50%に限定する。

【0061】Nbは、主として析出強化により高温クリープ強度を向上させる。また加熱 γ 粒径の微細化に有効に働き、母材韌性を向上させる。これらのためには0.01%以上必要である。一方0.20%を超えると高温クリープ強度が逆に低下し、且つ溶接性を低下させるため、0.01～0.20%に限定する。

【0062】Taも、析出強化により高温クリープ強度を向上させ、加熱 γ 粒径の微細化に有効に働き、母材韌性を向上させる。これらのためには0.02%以上必要である。一方0.40%を超えると高温クリープ強度が逆に低下し、且つ溶接性を低下させるため、0.02～0.40%に限定する。

【0063】Tiも、析出強化により高温クリープ強度を向上させるが、特に加熱 γ 粒径を顕著に微細化できるため、母材韌性の向上に有効である。これらのためには0.005%以上必要である。一方0.10%を超えると粗大な酸化物あるいは炭窒化物を形成して韌性を劣化させるため、0.005～0.10%に限定する。

【0064】Zrも、Tiとほぼ同様の作用を有するが、その効果を発揮させるためには、0.005%以上必要であり、0.10%超ではやはり粗大な酸化物、析出物を形成して韌性の劣化が著しくなるため、含有量を0.005～0.10%に限定する。

16

【0065】さらに必要に応じて、変態組織の制御を通して强度、韌性向上を目的として、Ni、Cu、Co、Bの内の1種または2種以上を添加することが可能である。Niは、固溶強化により韌性を向上させるとともに、マルテンサイト組織の安定形成、 δ フェライトの生成抑制効果により、强度及び韌性を向上させる。その効果を発揮させるためには0.05%以上必要であるが、3.0%を超えて含有すると、クリープ強度を低下させる傾向があるため、0.05～3.0%の範囲に限定する。

【0066】Cuも、定的にはNiとほぼ同様の効果を有し、そのためには0.05%以上の添加が必要である。一方、1.5%超では鋼片の高温割れ等の問題を生じるため、本発明においては上限を1.5%とする。

【0067】Coも、Niと類似の効果を有し、 δ フェライトの抑制を通して韌性やクリープ強度の向上に寄与する。そのためには、0.05%以上含む必要がある。一方、5%超では、その効果が飽和するとの、焼入性が低下してマルテンサイト相が不安定となって、逆に强度、韌性の劣化を招く場合があるため、本発明では、Coを添加する場合の含有量は0.05～5.0%の範囲に限定する。

【0068】Bは、微量の含有でも、粒界に偏析することで鋼の焼入性を高めることができ可能な元素であり、変態組織制御を通して强度、韌性の向上のために必要に応じて添加が可能である。ただし、0.0005%未満では十分な固溶量が確保できず、焼入性向上効果が明瞭でなく、逆に0.01%を超えると粗大な化合物を形成して組織制御効果を失うと同時に化合物自体が破壊の起点となって韌性を著しく損なうため、0.0005～0.01%の範囲に限定する。

【0069】さらに、韌性、特に溶接継手韌性向上のために、必要に応じて、Mg、Ca、REMのうち、1種または2種以上添加することができる。

【0070】MgとCaとは、ほぼ同様の作用を有し、微細な酸化物、硫化物を形成して、熱影響部のオーステナイト粒径を微細化し、酸素、硫黄を固定することにより、溶接性及び溶接継手の韌性を向上できる。その効果を発揮させるためにはいずれも0.0005%以上必要であり、0.01%超では酸化物、硫化物が粗大となって、逆に韌性を劣化させるため、0.0005～0.01%に限定する。

【0071】REMも、定的な効果はMg、Caとほぼ同様であるが、Mg、Caに比べて効果が弱いため、0.005%以上含有させる必要がある。一方、韌性に悪影響を及ぼす粗大介在物を形成させないための上限は0.10%となる。

【0072】

【実施例】表1に示す化学組成を有する鋼を用いて本発明の効果を確認した。表1の内、鋼番1～13は本発明

の化学組成を有しており、鋼番14～18は比較例として本発明の化学組成範囲を外れているものである。 * [表1]

区分	番号	化 学 成 分 (重量%)																						
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Ti	Zr	Ni	Cu	Co	B	Mg	Ca	REM	
本 発 明 例	1	0.10	0.24	0.49	0.006	0.001	0.010	0.0549	8.43		1.99	0.32	0.096											
	2	0.11	0.25	0.30	0.007	0.003	0.022	0.0558	8.56		2.03	0.21	0.170											
	3	0.09	0.25	0.48	0.003	0.003	0.011	0.0542	8.57		2.00	0.27	0.085	0.165										
	4	0.09	0.26	0.48	0.010	0.003	0.005	0.0560	9.06	0.96	1.98	0.21	0.088											
	5	0.09	0.26	0.45	0.005	0.001	0.015	0.0571	8.96	0.97	2.03	0.20	0.080	0.174										
	6	0.11	0.24	0.43	0.005	0.001	0.019	0.0249	9.02		2.01	0.25	0.080											
	7	0.07	0.11	0.30	0.008	0.008	0.016	0.0220	8.81		2.15	0.19	0.065							0.0020				
	8	0.09	0.19	0.56	0.005	0.006	0.013	0.0280	9.02	1.12	0.22	0.120												
	9	0.08	0.23	0.39	0.011	0.003	0.024	0.0256	8.88		1.99	0.19	0.078	0.015										
	10	0.05	0.16	0.38	0.005	0.001	0.009	0.0065	11.23	0.96							0.52				0.0011			
	11	0.08	0.35	0.19	0.008	0.005	0.028	0.0255	11.58	0.85	1.84	0.12	0.056				0.020	0.36	0.15	1.53				
	12	0.16	0.10	0.24	0.003	0.002	0.007	0.0458	7.69		2.31	0.29	0.162							0.005	0.0005			
	13	0.10	0.19	0.54	0.008	0.008	0.011	0.0223	9.14	0.95	1.88	0.15	0.080	0.079	0.012	0.015	0.25	0.27	1.01	0.0010	0.0001	0.0011	0.0004	
	14	0.28	0.06	0.54	0.010	0.002	0.018	0.0588	8.54	3.89	0.25	0.083												
土 校 調	15	0.13	1.12	0.26	0.006	0.003	0.020	0.0235	9.55	0.86										0.26	0.25			
	16	0.06	0.10	0.45	0.008	0.005	0.017	0.0088	12.23					0.68	0.040									
	17	0.15	0.08	0.42	0.005	0.003	0.012	0.0289	9.03	2.53			0.28	0.088										
	18	0.10	0.15	0.38	0.011	0.002	0.016	0.0442	8.69	4.58	0.18		0.084	0.012										

【0074】表2、3、4は製造条件と製造された鋼板の機械的性質を示した結果である。機械的性質としては強度(室温及び600°Cにおける0%、2%、耐力と引張強さ(TS)）、クリープ特性(650°C、100MPaで試験したときの破断時間)、韌性(シャルピー衝撃※

※試験の50%、破面遷移温度(vTrs))を求めた。試験片はいずれも鋼板の板厚中心部から圧延方向に直角な方向(C方向)に採取した。

【0075】
【表2】

区分	試験 No	鋼 番	鋼 片 厚 (mm)	圧延条件										水冷時 圧延後 冷却速 度(°C/ s)	水冷時 圧延後 冷却停 止温度 (°C)
				圧延 開始 温度 (°C)	圧延 終了 温度 (°C)	累積 圧下 率 (%)	仕上 板厚 (mm)	圧延後 冷却条件	圧延後 冷却速度 (°C/ s)						
本 発 明 鋼	A1	1	250	1150	1060	920	90	25	放冷	0.5					
	A2	2	250	1150	1030	880	80	60	放冷	0.2					
	A3	3	150	1050	980	830	90	15	放冷	1.0					
	A4	4	250	1150	1050	900	90	25	放冷	0.5					
	A5	5	150	1200	1160	880	83	25	放冷	0.5					
	A6	6	200	1160	1020	890	80	20	放冷	0.5					
	A7	7	180	1130	1080	850	83	30	放冷	0.4					
	A8	8	250	1250	1120	980	70	75	水冷	5.0					
	A9	9	200	1200	1160	850	75	50	放冷	0.2					
	A10	10	250	1160	1020	940	90	25	放冷	0.5					
	A11	11	250	1260	1100	880	60	100	放冷	0.1					
	A12	12	220	1200	1080	830	77	50	放冷	0.2					
	A13	13	250	1270	1100	990	60	100	放冷	0.1					
	A14	8	250	1260	1120	980	70	75	水冷	5.0					
	A15	8	250	1250	1120	980	70	75	水冷	5.0					
比 較 鋼	B1	4	250	1150	1050	900	80	25	放冷	0.5					
	B2	5	150	1200	1160	890	53	25	放冷	0.5					
	B3	6	200	1150	1020	890	80	20	放冷	0.5					
	B4	7	180	1130	1060	850	83	30	放冷	0.4					
	B5	8	250	1260	1120	980	70	75	水冷	5.0					
	B6	9	200	1200	1160	850	75	50	放冷	0.2					
	B7	14	200	1250	1100	1020	88	26	放冷	0.5					
	B8	15	200	1250	1080	860	88	25	放冷	0.5					
	B9	16	200	1250	1130	960	88	25	放冷	0.5					
	B10	17	200	1250	1110	970	88	28	放冷	0.5					
	B11	18	200	1250	1080	900	88	25	放冷	0.5					

【0076】

【表3】

区分 試験 No.	鋼番	焼きならしまたは差入れ条件												焼戻し 温度 (°C)				
		熱処理条件①の条件						熱処理条件②の条件										
		熱処理条件 (注1)	加熱 温度 (°C)	保持ま での冷 却速度 (°C/分)	保持温 度までの 保持時 間(分)	最終冷却条件	冷却 条件	冷却速 度 (°C/分)	停止 温度 (°C)	熱処理条件 (注2)まで の冷却速度 (°C/分)	開始 温度 (°C)	冷却速 度 (°C/分)	終了 温度 (°C)	冷却 条件	冷却速 度 (°C/分)	停止 温度 (°C)		
本 発 明 鋼	A1 1	(1)	1200	30	800	30	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	780	
	A2 2	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1200	12	870	1.0	800	水冷	1800	≤100°C	780
	A3 3	(1)	1200	80	850	60	放冷	60	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	780	
	A4 4	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1150	30	900	0.8	780	放冷	30	≤100°C	780
	A5 5	(1)	1150	30	880	60	水冷	1800	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	780	
	A6 6	(1)	1250	30	800	30	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	780	
	A7 7	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1150	24	870	1.5	720	放冷	24	≤100°C	780
	A8 8	(1)	1250	12	880	60	放冷	12	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	A9 9	(1)	1200	12	800	15	放冷	12	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	A10 10	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1250	30	880	0.5	750	放冷	30	≤100°C	780
	A11 11	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1250	6	900	1.0	720	水冷	150	≤100°C	740
	A12 12	(1)	1180	12	860	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	760
	A13 13	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1200	6	870	0.5	800	放冷	6	≤100°C	780
	A14 14	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1250	12	900	2.0	750	放冷	12	≤100°C	780
	A15 15	(1)	1200	12	860	90	放冷	12	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
比 較 鋼	B1 1	4 焼青めきならし	—	—	—	—	—	—	—	1060	—	—	—	—	放冷	30	≤100°C	780
	B2 2	5 焼青めきならし	—	—	—	—	—	—	—	1150	—	—	—	—	放冷	30	≤100°C	780
	B3 3	6 焼青めきならし	—	—	—	—	—	—	—	1250	—	—	—	—	放冷	30	≤100°C	780
	B4 4	7 焼青めきならし	—	—	—	—	—	—	—	1050	—	—	—	—	放冷	24	≤100°C	780
	B5 5	8 (1)	1200	12	850	120	放冷	12	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B6 6	(2)	—	—	—	—	—	—	—	1250	12	850	5.0	800	放冷	12	≤100°C	750
	B7 7	(1)	1250	30	860	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B8 8	(1)	1250	30	880	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B9 9	(1)	1250	30	850	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B10 10	(1)	1250	30	850	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B11 11	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B12 12	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B13 13	(1)	1250	30	850	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B14 14	(1)	1250	30	819	743	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B15 15	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B16 16	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B17 17	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780
	B18 18	(1)	1250	30	800	60	放冷	30	≤100°C	—	—	—	—	—	—	—	—	780

(注1)①は請求項1に基づく途中保持条件、②は請求項2に基づく途中冷却制御条件
(注2)熱処理条件②における制御用冷却とは900~850°Cから0.1~2°C/分で冷却を開始し、
800~700°Cで該冷却を終了する冷却のこと指す

【0077】

* * 【表4】

区分 試験 No.	鋼番	機械的性質(C方向板厚中心部)						クリープ 破断時間 (h)(注 3)	v _{T_{RS}} (°C)		
		室温强度			600°C强度						
		0.2%耐力 (MPa)	TS (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	TS (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	TS (MPa)				
A1 1	636	774	332	403	6030	—	—	—	—		
A2 2	739	845	346	421	6688	—	—	—	—		
A3 3	680	819	373	448	8052	—	—	—	—		
A4 4	653	842	352	428	14430	—	—	—	—		
A5 5	658	850	354	441	12876	—	—	—	—		
A6 6	612	756	330	399	6006	—	—	—	—		
A7 7	634	761	332	406	6240	—	—	—	—		
A8 8	624	758	323	397	18480	—	—	—	—		
A9 9	628	762	334	410	6210	—	—	—	—		
A10 10	595	718	319	387	5934	—	—	—	—		
A11 11	655	847	351	405	9916	—	—	—	—		
A12 12	641	753	331	409	16052	—	—	—	—		
A13 13	662	853	352	416	11758	—	—	—	—		
A14 14	819	743	310	395	13198	—	—	—	—		
A15 15	632	719	333	400	17524	—	—	—	—		
B1 4	653	699	301	358	1884	—	—	—	—		
B2 5	621	784	316	375	2016	21	—	—	—		
B3 6	562	698	299	339	916	—	—	—	—		
B4 7	525	641	286	321	686	—	—	—	—		
B5 8	584	726	298	355	2003	48	—	—	—		
B6 9	600	732	306	380	1531	11	—	—	—		
B7 14	624	755	320	391	6820	40	—	—	—		
B8 15	562	688	307	388	1022	23	—	—	—		
B9 16	511	637	256	285	28	-3	—	—	—		
B10 17	560	688	304	370	873	15	—	—	—		
B11 18	562	695	309	384	802	21	—	—	—		

(注3) 650°C × 100 MPa クリープ破断時間

【0078】試験No. A1～A15は本発明により製造した鋼板であり、強度、クリープ特性、韌性とも比較鋼に比べて格段に優れていることが明らかである。特に、化学組成が本発明を満足している鋼について、製造方法で比較すると、本発明の方法による鋼板は比較例により製造した鋼板に比べて、化学組成が同じでありなが

ら、強度、クリープ特性、韌性のうちのいずれか、あるいは全てで顕著に向かっており、本発明の優位性が明白である。

【0079】比較例の試験No. B1からB11は本発明の要件を満足していないため、本発明鋼に比べて特性が劣るが、その理由を以下に述べる。試験No. B1

21

は、化学組成は本発明を満足しているが、通常の焼きならし処理により製造しているため、同じ鋼片を用いて本発明の方法により製造した鋼板（試験No. A4）に比べて、特性が劣る。特にクリープ特性が顕著に劣る。

【0080】試験No. B2も、化学組成は本発明を満足しているが、加熱温度のみを高め、冷却段階での適切な保持や制御冷却処理を行わない通常パターンの焼きならし処理により製造しているため、同じ鋼片を用いて本発明の方法により製造した鋼板（試験No. A5）に比べて、δフェライトの生成が顕著となり、また、析出物の適正制御もなされていないため、強度、クリープ強度、韌性の特性全てが劣る。

【0081】試験No. B3も、試験No. B2と同様、化学組成は本発明を満足しているが、加熱温度のみを高め、冷却段階での適切な保持や制御冷却処理を行わない通常パターンの焼きならし処理により製造しているため、同じ鋼片を用いて本発明の方法により製造した鋼板（試験No. A6）に比べて、δフェライトの生成が顕著となり、また、析出物の適正制御もなされていないため、強度、クリープ強度、韌性の特性全てが劣る。

【0082】試験No. B4は、試験No. B1と同様、化学組成は本発明を満足しているが、通常の焼きならし処理により製造しているため、同じ鋼片を用いて本発明の方法により製造した鋼板（試験No. A7）に比べて、強度、クリープ強度、韌性の特性全てが劣る。

【0083】試験No. B5は、請求項1と同様の、焼きならしの冷却中に保持を行う製造方法を採用しているが、保持温度が低すぎるため、保持中に粗大組織や粗大析出物の生成を招いており、そのために特性の劣化が著しい。

【0084】試験No. B6は、請求項2と同様の、焼きならしの冷却中に析出物の適正分散のための徐冷処理

22

を施しているが、該制御冷却段階の冷却速度が過大であるために、該制御冷却の期待された効果が発揮されておらず、単に高温加熱の焼きならしと同様の処理となってしまっており、特性の改善が図られない。

【0085】試験No. B7～B11の鋼板は、化学組成が本発明の範囲を逸脱しているために、製造方法は本発明によっているにもかかわらず、良好な特性が得られていないものである。

【0086】すなわち、試験No. B7は、Cが過剰に含有されているために、特に韌性の劣化が著しい。

【0087】試験No. B8は、Siが過剰なために、焼きならしの冷却中の保持を行っているものの、δフェライトの抑制が十分でなく、クリープ特性、韌性とも十分でない。

【0088】試験No. B9は、Mo、Wの両方とも含有されていないために、マトリクスの耐熱特性が十分でなく、製造方法の如何によらず、クリープ強度の向上が図られない。

【0089】試験No. B10、B11は、逆にMoあるいはWが過剰に含有されているために、良好な特性が得られない例である。

【0090】以上の実施例から、本発明法により製造した鋼板は比較例に比べて全て優れた高温強度、クリープ特性、韌性を有しており、本発明の効果は明白である。

【0091】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明は、合金元素や析出物の材質に及ぼす効果を最大限引き出すことにより、強度、クリープ特性だけでなく、韌性も優れた高Cr耐熱鋼の製造を可能にするものであり、高温機器用構造材料として非常に有用なものであり、産業上の価値が極めて高い。